

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

23.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-120091

[ST.10/C]:

[JP 2002-120091]

出 願 人

Applicant(s):

独立行政法人産業技術総合研究所

REC'D 20 JUN 2003

WIPO

PCT

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN

COMPLIANCE WITH

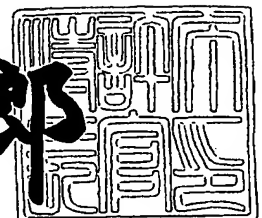
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3042007

【書類名】 特許願
【整理番号】 421-02044
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C23C 14/28
【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1
独立行政法人 産業技術総合研究所 つくばセンター
内

【氏名】 藤本 俊幸
【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1
独立行政法人 産業技術総合研究所 つくばセンター
内

【氏名】 一村 信吾
【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1
独立行政法人 産業技術総合研究所 つくばセンター
内

【氏名】 野中 秀彦
【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1
独立行政法人 産業技術総合研究所 つくばセンター
内

【氏名】 黒河 明
【特許出願人】
【識別番号】 301021533
【氏名又は名称】 独立行政法人 産業技術総合研究所
【代表者】 吉川 弘之
【電話番号】 0298-61-3280

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 分子ビーム装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多核金属分子を用いてイオンビームを生成することを特徴とする多核金属分子ビーム装置。

【請求項 2】 気化させた多核金属分子をイオン化することを特徴とする請求項 1 記載の多核金属分子ビーム装置。

【請求項 3】 気化させた多核金属分子を電子衝撃によりイオン化することを特徴とする請求項 2 記載の多核金属分子ビーム装置。

【請求項 4】 気化させた多核金属分子を光照射によりイオン化することを特徴とする請求項 2 記載の多核金属分子ビーム装置。

【請求項 5】 気化させた多核金属分子を放電によりイオン化することを特徴とする請求項 2 記載の多核金属分子ビーム装置。

【請求項 6】 気化させた多核金属分子を電界によりイオン化することを特徴とする請求項 2 記載の多核金属分子ビーム装置。

【請求項 7】 気化させた多核金属分子を高励起電子の電荷交換を用いてイオン化することを特徴とする請求項 2 記載の多核金属分子ビーム装置。

【請求項 8】 多核金属分子を気化させると同時にイオン化することを特徴とする請求項 1 記載の多核金属分子ビーム装置。

【請求項 9】 多核金属分子をレーザーアブレーションによりイオン化することを特徴とする請求項 8 記載の多核金属分子ビーム装置。

【請求項 10】 多核金属分子を溶媒に溶解後、ミスト状に生成し、該多核金属分子のミストに電荷を与えてイオン化することを特徴とする請求項 1 記載の多核金属分子ビーム装置。

【請求項 11】 多核金属分子の気化手段、イオン化手段、加速手段、収束手段および走査手段を備えたことを特徴とする多核金属分子ビーム装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学的に安定な金属クラスター錯体等の多核金属分子を用いることにより、基板の超精密加工や修飾に利用できる多核金属分子ビーム装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

横方向エッチング等、クラスターの優れた特性を利用して、基板を超精密に加工するためにクラスターイオンビーム装置が用いられるが、従来の公知のクラスタービーム源では、例えば、特開2002-38257号公報、特開2001-158956号公報に記載されているように、化学的に不安定な希ガスクラスターを用いているために、安定したビームを得るのが困難であった。

また、クラスターを基板上に堆積させ薄膜を調製する目的で用いられる従来のクラスターイオンビーム装置では不活性ガス雰囲気下で気化した原子の衝突会合を利用するため、クラスターのサイズを揃えるのが困難であった。

更に、クラスターを生成させるための装置が大がかりになるといった問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、化学的に安定な金属クラスター錯体等の多核金属分子を使うことによって、サイズの揃ったクラスターのビームを安定に得るとともに、装置の小型化を実現することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の多核金属分子ビーム装置は、多核金属分子を用いてイオンビームを生成することを特徴とする。

また、本発明の多核金属分子ビーム装置は、気化させた多核金属分子をイオン化することを特徴とする。

また、本発明の多核金属分子ビーム装置は、気化させた多核金属分子を電子衝撃によりイオン化することを特徴とする。

また、本発明の多核金属分子ビーム装置は、多核金属分子を光照射によりイオ

ン化することを特徴とする。

また、本発明の多核金属分子ビーム装置は、気化させた多核金属分子を放電によりイオン化することを特徴とする。

また、本発明の多核金属分子ビーム装置は、気化させた多核金属分子を電界によりイオン化することを特徴とする。

また、本発明の多核金属分子ビーム装置は、気化させた多核金属分子を高励起電子の電荷交換を用いてイオン化することを特徴とする。

また、本発明の多核金属分子ビーム装置は、多核金属分子を気化させると同時にイオン化することを特徴とする。

また、本発明の多核金属分子ビーム装置は、多核金属分子をレーザーアブレーションによりイオン化することを特徴とする。

また、本発明の多核金属分子ビーム装置は、多核金属分子を溶媒に溶解後、ミスト状に生成し、多核金属分子のミストに電荷を与えてイオン化することを特徴とする。

また、本発明の多核金属分子ビーム装置は、多核金属分子の気化手段、イオン化手段、加速手段、収束手段、走査手段および電荷中和手段を備えたことを特徴とする。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、本発明による実施の形態を図面に基づき説明する。

（実施の形態1）

図1は、本発明による実施の形態1を示したものであり、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 等の蒸気圧を有する多核金属分子に適応した例である。

$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 等の多核金属分子1は、小型ルツボ2の中に充填されている。小型ルツボ2の温度を高精度に制御することによって、均一な多核金属分子蒸気3を得ることができる。蒸気となった多核金属分子は、小型ルツボ2の上部から上昇してイオン化室4の部分で電子衝撃、光照射、放電、電界、電荷移動等によってイオン化される。

【0006】

図2は、電子衝撃により多核金属分子がイオン化される状態を示したものであり、イオン化室4には、通電されると熱電子が生じるタングステン等からなるフィラメント5およびタンタル等からなる対向電極6が備えられている。

フィラメント5に通電することにより生じた熱電子は対向電極6に印加される電圧（数十～100V程度）によって矢印8の方向に加速され、矢印7方向に上昇してくる多核金属分子蒸気3と衝突する。エネルギーを持った電子の衝突により、多核金属分子はイオン化される。

【0007】

図3は、光照射により多核金属分子がイオン化される状態を示したものであり、イオン化室4には、合成石英製の窓9から集束レンズ10で集束されたエキシマレーザー等の光11が照射されるようになっている。矢印7方向に上昇してくる多核金属分子蒸気3はレーザー等の光11を照射されて単光子あるいは多光子イオン化によって、イオン化される。

【0008】

（実施の形態2）

図4、5は、 $[\text{NEt}_4]_2 [\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ 等の蒸気圧を持たない多核金属分子をイオン化するところの別の実施の形態を示したものであり、高励起電子（Rydberg電子）の電荷交換を用いてイオン化される状態を示している。

多核金属分子をテトラヒドロフラン（THF）等の適当な溶媒に溶解後、キャピラリー12に導入し、スキマー13から差動排気すると、キャピラリー出口14から多核金属分子溶液のミスト15が発生する。

一方、小型ルツボ2を用いてセシウム16の蒸気17を発生させる。

図5に示すように、色素レーザー等の光11を集束レンズ10により集束して窓9を通してセシウム蒸気17に照射すると、セシウム蒸気17は高励起状態18となる。多核金属分子3のミスト15は、イオン化室4において高励起状態のセシウム原子18と衝突し、電荷を受け取ることによって、イオン化される。

【0009】

イオン化された多核金属分子19は、図6（a）に示すように、イオン化され

た多核金属分子 19 と逆電荷で数百～数千ボルトの電圧を印加されたタンタル等からなる加速電極 20 の作る電場によって矢印の方向に加速され、出口 25 の方向に向かう。

加速された多核金属分子イオン 19 は、図 6 (b) に示すように、多核金属分子イオンと同電荷の電圧を印加された収束電極 21 の作る電場によって軌道を曲げられ、収束される。収束電極 21 に印加する電圧が高いほど強く曲がるので、印加する電圧を制御することによってビームのサイズ、形を制御することができる。

加速・収束された多核金属分子イオン 19 のビームは、図 6 (c) に示すように、該多核金属分子イオンと同電荷の電圧を印加された走査電極 22 および多核金属分子イオンと逆電荷の電圧を印加された走査電極 23 の作る電場によって軌道を曲げられる。その際、電場の強さを制御することによって、多核金属分子イオンビームの走査を制御することができる。。

多核金属分子イオン 19 に高い運動エネルギーを与えると、エッチングによる基板の加工の可能なビームとなる。

また、金属クラスター錯体イオン 19 に与える運動エネルギーを小さくすると、基板表面への堆積が可能なビームとなる。

【0010】

(実施の形態 3)

図 7 は、本発明による実施の形態 3 を示したものであり、 $[\text{NEt}_4]_2 [\text{Pt}_{12} (\text{CO})_{24}]$ 等の蒸気圧を持たない多核金属分子に適応した例である。

多核金属分子はテトラヒドロフラン (THF) 等の適当な溶媒に溶解後、キャピラリー 12 に導入される。キャピラリー 12 の周囲に形成された外周通路 26 から窒素等の不活性ガスを放出することによって、キャピラリー出口 14 から多核金属分子を含む溶液のミスト 15 を発生させる。キャピラリー出口 14 の前方には少し離れてミスト 15 の軸方向のみの並進速度をもつ流れを取り出すためのスキマー 13 が設けられている。そして、キャピラリー出口 14 とスキマー 13 との間に数 kV の高電圧を印加することにより多核金属分子のミスト 15 に電荷を持たせることができる。

一方、スキマー 13 に設けられた円周通路 28 の外周から乾燥した窒素ガスを吹き付けて溶媒を蒸発させると、気相の多核金属分子イオン 19 を得ることができる。イオンとなった多核金属分子は実施の形態 1 および 2 と同様に加速、収束されビームとして放出される。

【0011】

(実施の形態 4)

難溶性でかつ、蒸気圧を持たないあるいは蒸気圧が小さい多核金属分子では、MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) と呼ばれる手法を利用して実施する。

図 8 に示すように、この手法では、多核金属分子の粉末を流動パラフィン等のマトリックス 29 に分散させ、セットしておく。YAG レーザー等、強力なレーザー光 11 を集束レンズ 10 で集束し、窓 9 を通して多核金属分子の粉末の分散された流動パラフィン等のマトリックス 29 に照射する。この照射により、マトリックス共々アブレーションを起こさせ、多核金属分子を気化させると同時にイオン化する。ヘリウムガス 30 をパルスバルブ 31 によりタイミングを同期させて出射し、スキマー 13 を通して、真空系に導入する。その後、多核金属分子イオンは、加速、収束されビームとして放出される。

【0012】

図 9 に難溶性でかつ蒸気圧の小さい $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ を流動パラフィンに分散させ、355nm のレーザー光を照射して気化させた蒸気の質量分析結果を示す。質量数 1066 の $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ から配位子である CO に対応する 28 毎にピークが観察されており、多核金属分子が金属骨格を保ったままイオンビームとして得られることが証明された。

【0013】

【発明の効果】

本発明は、化学的に安定な金属クラスター錯体等の多核金属分子を使うことによって、サイズの揃ったクラスターのビームを安定に得るとともに、装置の小型化を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施の形態 1 に係る蒸気圧を有する多核金属分子をイオン化する状態を示す正面図である。

【図 2】

電子衝撃により多核金属分子がイオン化される状態を示す正面図である。

【図 3】

光照射により多核金属分子がイオン化される状態を示す正面図である。

【図 4】

本発明の実施の形態 2 に係る蒸気圧を持たない多核金属分子をイオン化する状態を示す正面図である。

【図 5】

図 4 のイオン化室の詳細を示した図である。

【図 6】

イオン化された多核金属分子の加速、収束、走査の状態を示す説明図である。

【図 7】

本発明の実施の形態 3 に係る蒸気圧を持たない多核金属分子のミストに電荷を与えてイオン化する状態を示す正面図である。

【図 8】

本発明の実施の形態 4 に係る難溶性でかつ、蒸気圧を持たないあるいは蒸気圧が小さい多核金属分子を気化させると同時にイオン化する状態を示す正面図である。

【図 9】

難溶性でかつ蒸気圧の小さい $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ を流動パラフィンに分散させ、355nm のレーザー光を照射して気化させた蒸気の質量分析結果を示したものである。

【符号の説明】

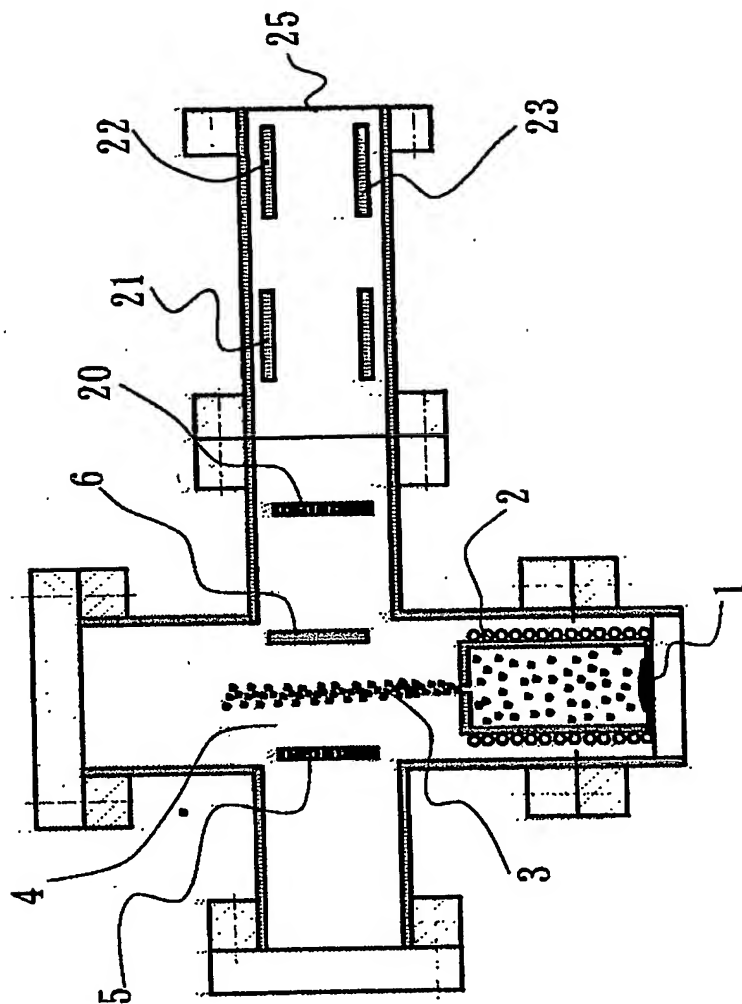
- 1 多核金属分子
- 2 小型ルツボ
- 3 多核金属分子蒸気
- 4 イオン化室

- 5 フィラメント
- 6 対向電極
- 9 窓
- 10 集束レンズ
- 11 レーザー
- 12 キャピラリー
- 13 スキマー
- 14 キャピラリー出口
- 15 ミスト
- 16 セシウム
- 17 セシウム蒸気
- 18 高励起状態のセシウム原子
- 19 多核金属分子イオン
- 20 加速電極
- 21 収束電極
- 22、23 走査電極
- 25 出口
- 26 外周通路
- 28 円周通路
- 29 マトリックス
- 30 ヘリウムガス
- 31 パルスバルブ

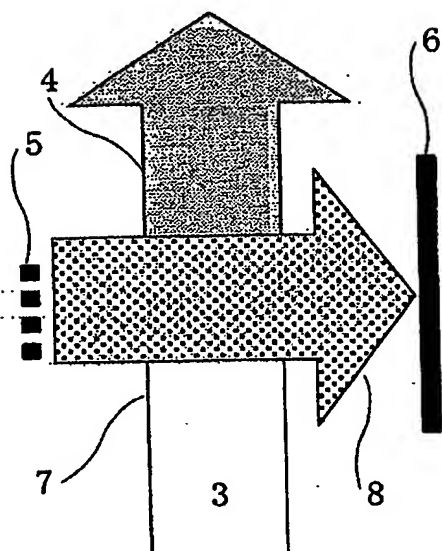
【書類名】

図面

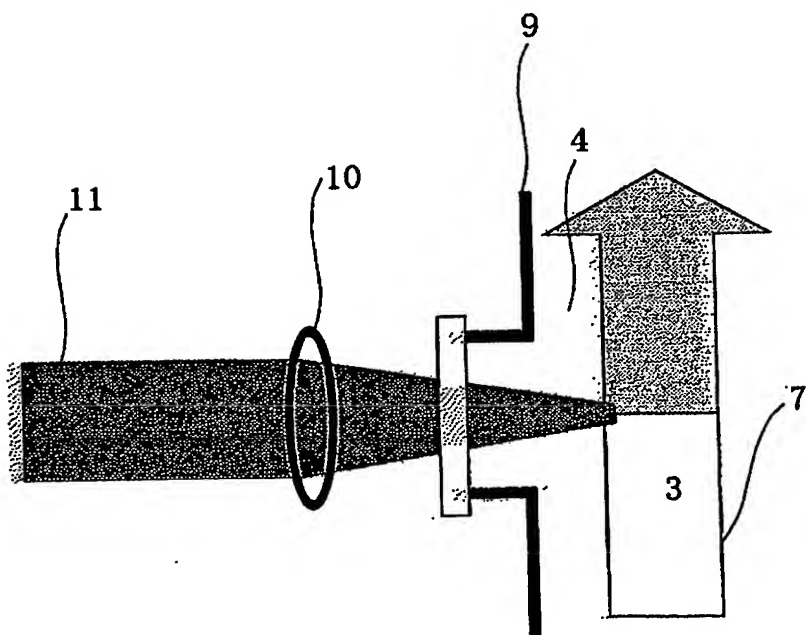
【図1】



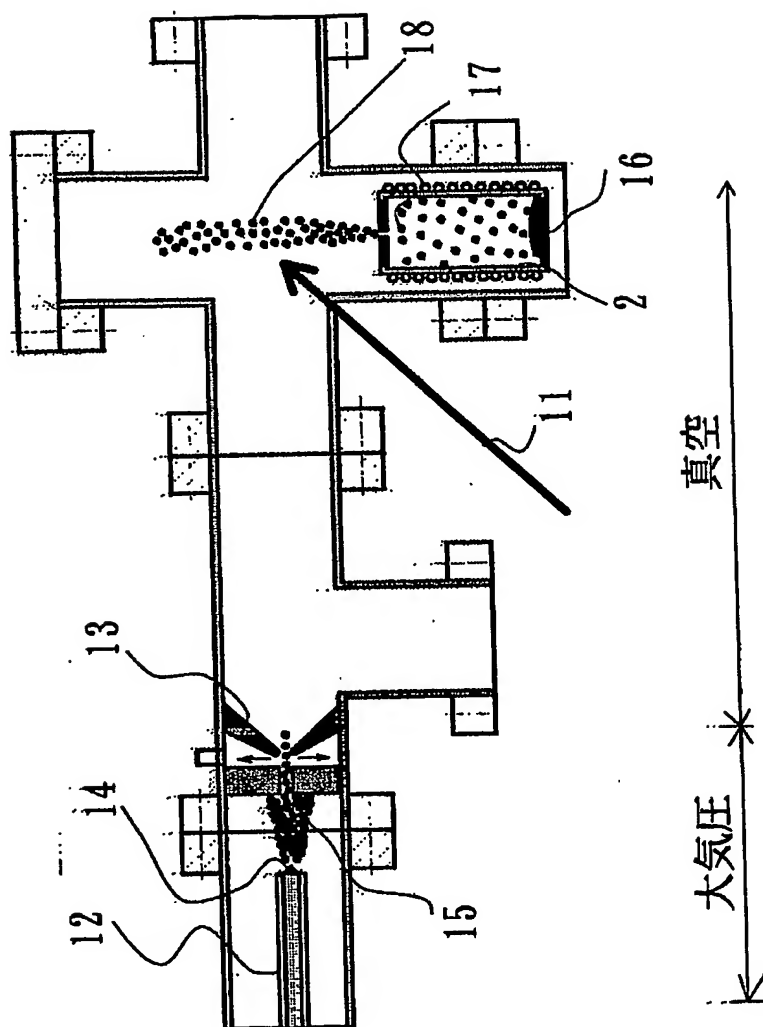
【図 2】



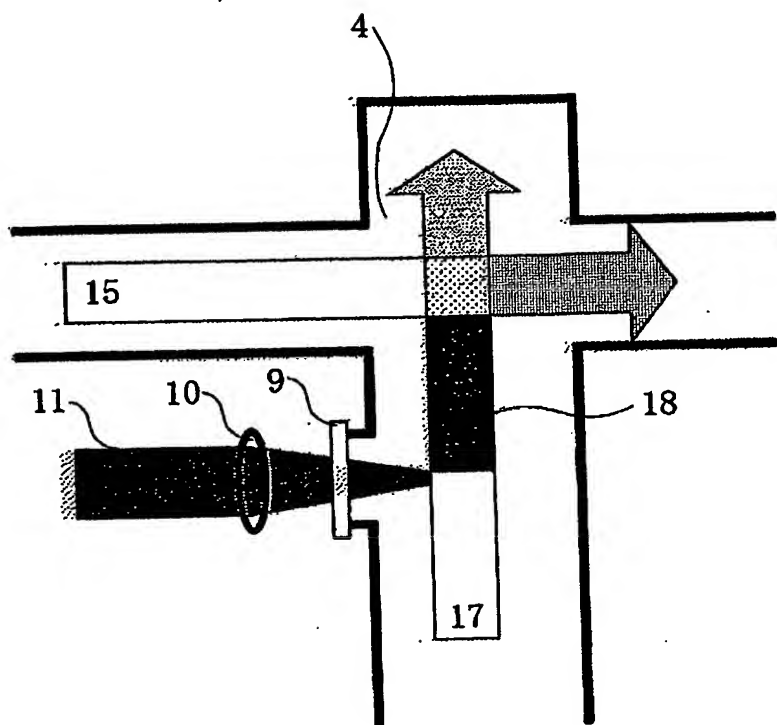
【図 3】



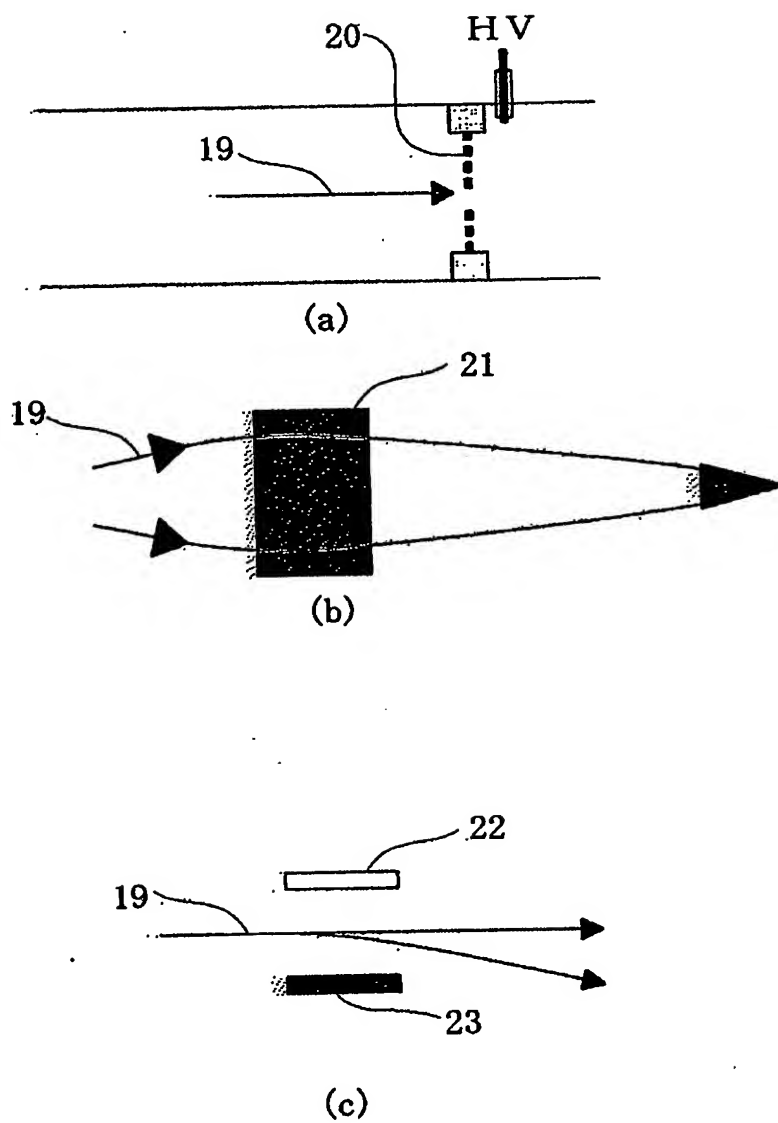
【図4】



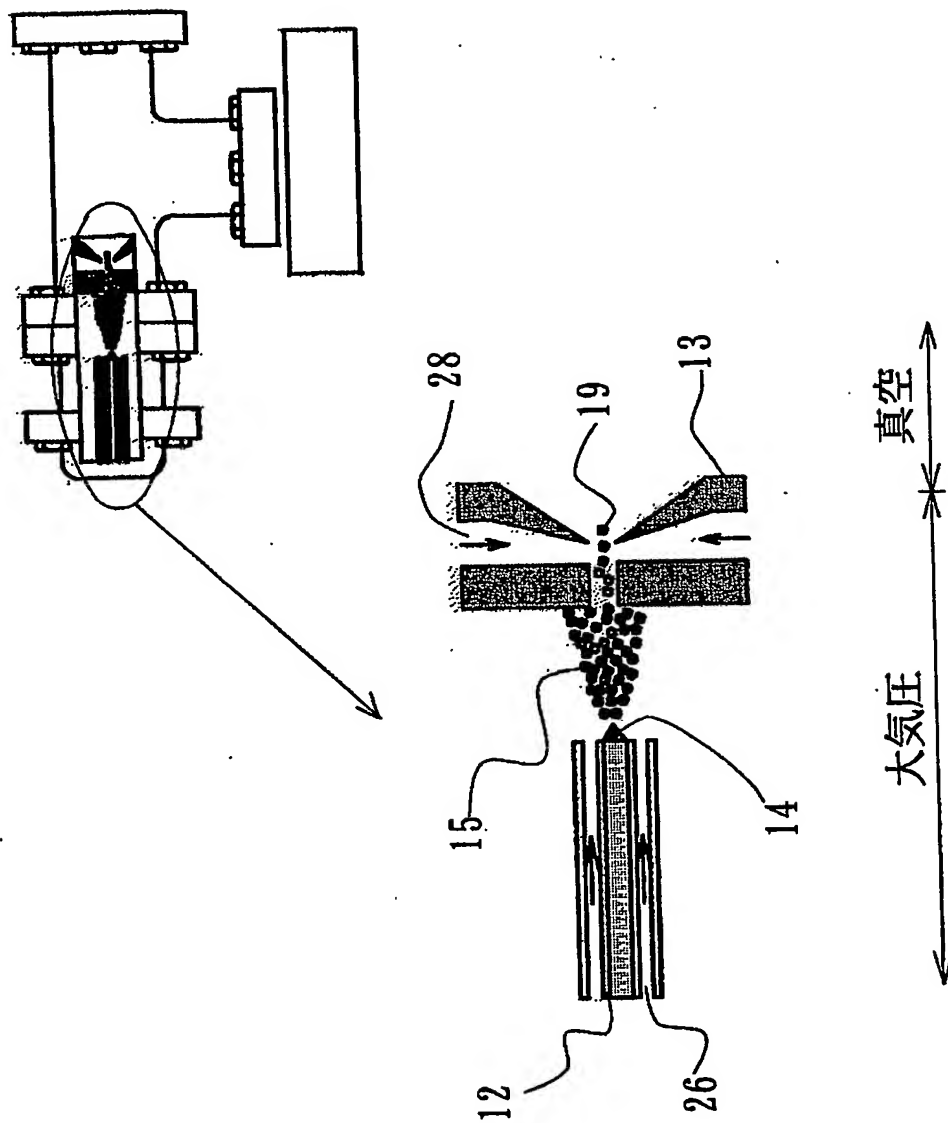
【図5】



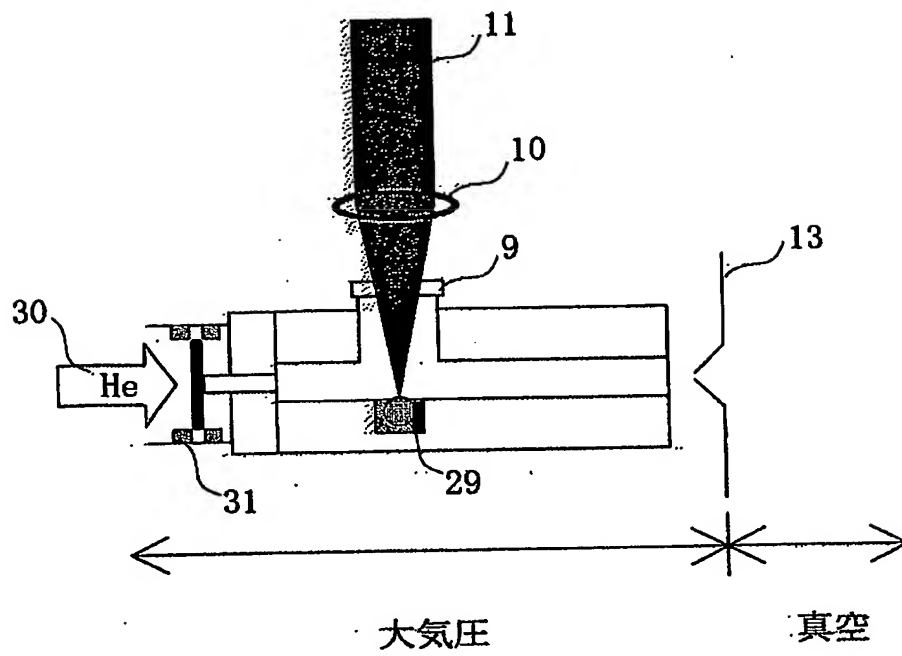
【図 6】



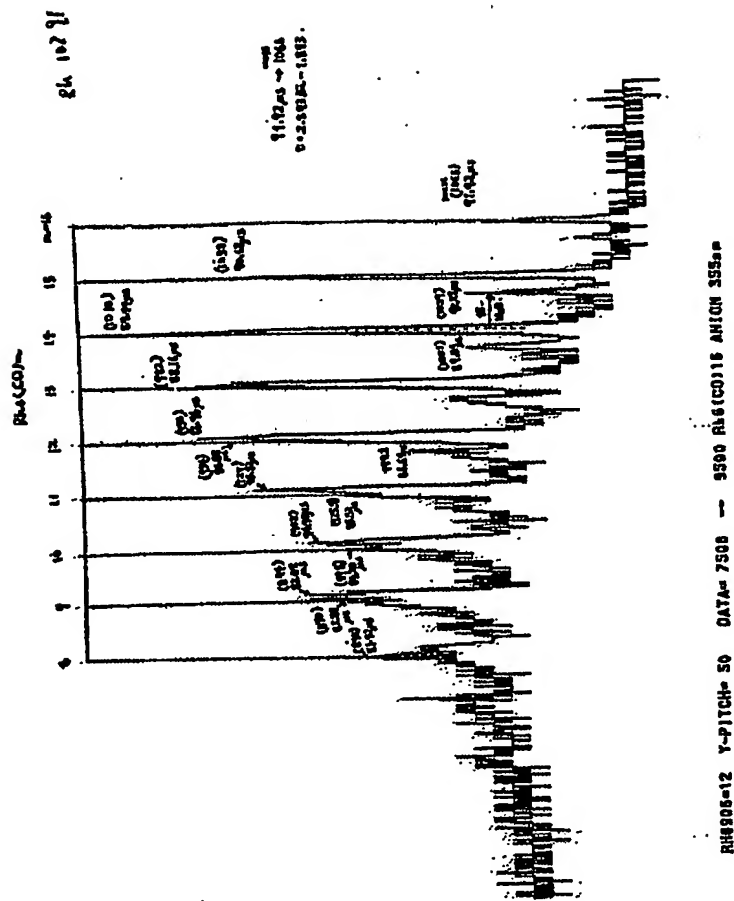
【図 7】



【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、化学的に安定な金属クラスター錯体等の多核金属分子を使うことによって、サイズの揃ったクラスターのビームを安定に得るとともに、装置の小型化を実現することを目的とする。

【解決手段】 本発明による分子ビーム装置は、多核金属分子を用いてイオンビームを生成することを特徴とする。

また、本発明の多核金属分子ビーム装置は、気化させた多核金属分子をイオン化することを特徴とする。

また、本発明の多核金属分子ビーム装置は、多核金属分子を気化させると同時にイオン化することを特徴とする。

また、本発明の多核金属分子ビーム装置は、多核金属分子を溶媒に溶解後、ミスト状に生成し、多核金属分子のミストに電荷を与えてイオン化することを特徴とする。

また、本発明の多核金属分子ビーム装置は、多核金属分子の気化手段、イオン化手段、加速手段、収束手段、走査手段および電荷中和手段を備えたことを特徴とする。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-120091
受付番号	50200587626
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 4月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 4月23日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日	2001年 4月 2日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関1-3-1
氏 名	独立行政法人産業技術総合研究所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.